

2003/02273 11.06.99

日本国特許
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D	30 JUL 1999
WIPO	PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1998年 8月20日

出願番号
Application Number:

平成10年特許願第234428号

出願人
Applicant(s):

鐘淵化学工業株式会社

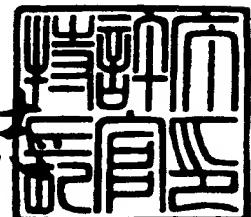
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 7月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山建



【書類名】 特許願
【整理番号】 KEN-3547
【提出日】 平成10年 8月20日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08F 20/18
C08F 255/00
【発明の名称】 重合体及び用途
【請求項の数】 23
【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘淵化学工業
株式会社総合研究所神戸研究所
【氏名】 中川 佳樹
【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘淵化学工業
株式会社総合研究所神戸研究所
【氏名】 藤田 雅幸
【特許出願人】
【識別番号】 000000941
【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社
【代表者】 古田 武
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 005027
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 重合体及び用途

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一つ一般式1：



(式中、 R^1 は水素原子あるいは炭素数1～20の炭化水素基である)

で表される基を持つ重合体(I)を、リビングラジカル重合系に添加して製造されるブロック共重合体。

【請求項2】 一般式1において R^1 が水素である場合の請求項1記載の重合体。

【請求項3】 重合体(I)が、一般式1で表される基を少なくとも一つ末端に有する場合の請求項1、2のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項4】 重合体(I)が、ポリエステル系重合体である請求項1～3のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項5】 重合体(I)が、ポリエーテル系重合体である請求項1～3のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項6】 重合体(I)が、ビニル系重合体である請求項1～3のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項7】 重合体(I)が、(メタ)アクリル系重合体である請求項1～3のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項8】 重合体(I)が、ポリシロキサン系重合体である請求項1～3のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項9】 重合体(I)が、炭化水素系重合体である請求項1～3のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項10】 重合体(I)が、一般式1で表される基を複数個持つことを特徴とする請求項1～9のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項11】 重合体(I)が、一般式1で表される基を1個持つことを特徴とする請求項1～10のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項12】 重合体(I)の数平均分子量が、500～100000である

る請求項1～11のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項13】ゲルバーミエーションクロマトグラフィーで測定した重合体(I)の重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)の値が1.8未満である請求項1～12のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項14】重合体(I)を添加するリビングラジカル重合で製造される重合体鎖のガラス転移点が25℃以下であることを特徴とする請求項1～13のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項15】重合体(I)を添加するリビングラジカル重合で製造される重合体が、スチレン系重合体である請求項1～14のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項16】重合体(I)を添加するリビングラジカル重合で製造される重合体が、(メタ)アクリル系重合体である請求項1～15のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項17】重合体(I)を添加するリビングラジカル重合が、原子移動ラジカル重合であることを特徴とする請求項1～16のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項18】原子移動ラジカル重合の触媒とする金属錯体が銅、ニッケル、ルテニウム、鉄の錯体である場合の請求項17記載の重合体。

【請求項19】原子移動ラジカル重合の触媒とする金属錯体が銅錯体である場合の請求項18記載の重合体。

【請求項20】重合体(I)を添加するリビングラジカル重合が2官能以上 の開始剤から開始することを特徴とする請求項1～19の重合体。

【請求項21】ゲルバーミエーションクロマトグラフィーで測定した重合体の重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)の値が1.8以下である請求項1～20のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項22】請求項1～21のいずれか一項に記載の重合体を含有する熱可塑性エラストマー。

【請求項23】請求項1～21のいずれか一項に記載の重合体を含有する耐衝撃性改良材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は末端にアルケニル基を有する様々な重合体をリビングラジカル重合系に添加することによりブロック共重合体を製造する方法、その重合体及びその用途に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

異なる種類の重合体ブロックが結合したブロック共重合体は、一般に異なるモノマーを連続して重合することにより製造される。これまでに様々な重合法が開発され、それらを利用したブロック共重合体の製造の試みが行われている。しかし、カチオン重合を利用した場合は、成長種であるカルベニウムイオンが不安定なため、重合の制御は困難であった。近年、カチオン重合の成長カルベニウムイオンの異性化や連鎖移動反応、停止反応を抑えた、いわゆるリビングカチオン重合の例が報告された。例えば、東村ら (Macromolecules, 17, 265, 1984) はヨウ化水素とヨウ素を組み合わせた開始剤を用いてビニルエーテルを重合し、カチオンリビング重合が可能であることを報告している。しかし、この開始剤による重合は、電子供与性の大きいアルコキシ基を持つカチオン重合性に富む単量体に限定されることや、また、開始剤が不安定であり、取り扱いも煩雑であるなど種々の問題があった。

【0003】

一方、ケネディら (特開昭62-48704、特開昭64-62308) は、有機カルボン酸やエステル類あるいはエーテル類を開始剤として、ルイス酸と組み合わせて、イソブチレンなどのオレフィン単量体を重合し、オレフィン単量体においてもカチオンリビング重合が可能であることを示した。この方法は、いくつかの改良がなされ、日本ゼオン (特公平7-59601) により、アミン類の添加により連続的なモノマー添加でブロック共重合体を得ることに成功している。この方法では塩化メチレンとヘキサンからなる混合溶媒中で、イソブチレン重合体とスチレン重合体からなるイソブチレン系ブロック共重合

体の製造方法が示されている。しかしながら、これら炭素数1又は2のハロゲン化炭化水素は取扱いが困難であったり、環境への排出を防ぐために大がかりな装置が必要となりコスト上昇を招く、といった問題がある。一方、トルエン等の非ハロゲン系溶媒中での重合も可能ではあるが、モノマーによりその適正な極性は非常に微妙な調整が必要であり、反応性の異なる2種以上のモノマーを連続して重合する条件を設定することは非常に困難である。

【0004】

さらに、近年、制御ラジカル重合、更にはリビングラジカル重合が開発され、リビング重合をよくコントロールできるようになってきた。Matyjaszewskiらは、後に説明する原子移動ラジカル重合を利用して、連続的にモノマーを添加する方法や、マクロイニシエーターを用いた方法により、ブロック共重合体を合成する方法を報告している。しかし、これらの方法では、モノマーごとに最適な重合条件が異なるために異なるモノマーを連続して重合することが困難であったり、マクロイニシエーターの末端に次に重合するモノマーに最適な開始剤末端を導入するのが困難だったりとの問題が生じることがある。

【0005】

一方、ブロック共重合体を製造する他の方法として、各重合体ブロックを別々に合成し、それを後でカップリングさせる方法がある。しかし、この場合、定量的で選択的なカップリング反応を達成することは容易ではなく、工業的に有用な方法はほとんど見出されていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、重合条件の困難な最適化などを必要とせず、様々な重合体とリビングラジカル重合ポリマーとのブロック共重合体を容易に製造する方法を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、少なくとも一つ一般式1：



(式中、 R^1 は水素原子あるいは炭素数1～20の炭化水素基である)

で表される基を持つ重合体(I)をリビングラジカル重合系に添加して製造されるブロック共重合体である。

【0008】

本発明のブロック共重合体及び各重合体ブロックは、分子量分布が狭いなどの特徴も持つ。

重合体(I)の主鎖については特に限定されないが、ポリエステル系重合体、ポリエーテル系重合体、ビニル系重合体、(メタ)アクリル系重合体、ポリシロキサン系重合体、炭化水素系重合体が好ましい。

【0009】

重合体(I)を添加するリビングラジカル重合系としては、限定はされないが、原子移動ラジカル重合系が好ましい。

また、本発明のブロック共重合体は、熱可塑性エラストマーや耐衝撃性改良材として利用される。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明は、少なくとも一つ一般式1：

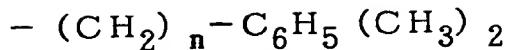


で表される基を持つ重合体(I)をリビングラジカル重合系に添加して製造されるブロック共重合体である。

重合体(I)の説明

一般式1において、 R^1 は水素原子あるいは炭素数1～20の炭化水素基であり、具体的には以下のようないくつかの基が例示される。

— $(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-(CH_2)_n-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)$ 、



(nは0以上の整数で、各基の合計炭素数は20以下)

これらの内では、水素原子が好ましい。

【0011】

一般式1に示される基と重合体の主鎖の結合形式は、特に限定されないが、炭素-炭素結合、エステル結合、エステル結合、カーボネート結合、アミド結合、ウレタン結合等を介して結合されていることが好ましい。

重合体(I)の一般式1に示される基の位置は、特に限定されず、末端でも、主鎖の中央部でも構わない。本発明によれば、末端にある場合、直鎖状のブロック共重合体が合成できるし、主鎖中央部の場合は、そこから枝別れしたブロック共重合体が合成できる。

【0012】

重合体(I)の一般式1に示される基の数は、特に限定されない。目的とするブロック重合体の構造により、1つのもの、2つのもの、あるいは、それ以上の数を持つものが選択される。

本発明の重合体(I)の分子量分布、すなわち、ゲルパーキューションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比は、特に限定されないが、好ましくは1.8未満であり、好ましくは1.7以下であり、より好ましくは1.6以下であり、さらに好ましくは1.5以下であり、特に好ましくは1.4以下であり、最も好ましくは1.3以下である。本発明でのGPC測定においては、通常、移動相としてクロロホルムを用い、測定はポリスチレンゲルカラムにておこない、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。

【0013】

本発明のビニル系重合体の数平均分子量は特に制限はないが、500~1,000,000の範囲が好ましく、1000~100,000がさらに好ましい。

<重合体(I)の重合法>

重合体(I)を製造する重合法は、特に限定されない。アニオン重合、カチ

オン重合、ラジカル重合、配位重合、グループトランスファー重合、縮合重合、開環重合等様々な重合により合成される。中でも、分子量及び分子量分布が制御される方が好ましいので、リビングアニオン重合、リビングカチオン重合、リビングラジカル重合等のリビング重合が好ましい。

<重合体(I)の主鎖>

本発明の重合体(I)の主鎖は特に限定されない。ポリエステル系重合体、ポリエーテル系重合体、ビニル系重合体、(メタ)アクリル系重合体、ポリシリコン系重合体、炭化水素系重合体、ポリカーボネート系重合体、ポリアリレート系重合体、ジアリルフタレート系重合体、ポリアミド系重合体、ポリイミド系重合体等が挙げられる。

<末端官能基導入>

一般式1で表される基を重合体に導入する方法については、種々提案されているものを用いることができるが、重合後にアルケニル基を導入する方法と、重合中にアルケニル基を導入する方法に大別することができる。重合後にアルケニル基を導入する方法としては、例えば末端、主鎖、あるいは側鎖に水酸基、アルコキシド基等の官能基を有する有機重合体に、上記官能基に対して反応性を示す活性基及びアルケニル基を有する有機化合物を反応させることによりアルケニル基を末端、主鎖あるいは側鎖に導入することができる。上記官能基に対して反応性を示す活性基及びアルケニル基を有する有機化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、アクリル酸クロライド、アクリル酸プロマイド等のC₃—C₂₀の不飽和脂肪酸、酸ハライド、酸無水物等やアリルクロロホルメート(CH₂=CHCH₂OCOCl)、アリルブロモホルメート(CH₂=CHCH₂OCOBn)等のC₃—C₂₀の不飽和脂肪酸置換炭酸ハライド、アリルクロライド、アリルブロマイド、ビニル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)ベンゼン、ビニル(ブロモメチル)ベンゼン、アリル(ブロモメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)エーテル、アリル(クロロメトキシ)ベンゼン、1-ブテニル(クロロメチル)エーテル、1-ヘキセニル(クロロメトキシ)ベンゼン、アリルオキシ(クロロメチル)ベンゼン等が挙げられる。

【0014】

重合中にアルケニル基を導入する方法としては、例えばラジカル重合法で重合する際に、アリルメタクリレート、アリルアクリレート等の分子中にラジカル重合性の低いアルケニル基を有するビニル系モノマー、アリルメルカプタン等のラジカル反応性の低いアルケニル基を有するラジカル連鎖移動剤を用いることにより、重合体の主鎖又は末端にアルケニル基を導入することができる。

ブロック共重合体の製造

本発明において、上述した重合体（I）をリビングラジカル重合系に添加することによりブロック共重合体が製造される。

以下にこのリビングラジカル重合について説明する。

<リビングラジカル重合>

リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が成長していく重合のことを示すが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬りビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、コバルトポルフィリン錯体（J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 7943）やニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの（Macromolecules, 1994, 27, 7228）、有機ハロゲン化物等を開始剤とした遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」（Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP）などがあげられる。重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすく、制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、リビングラジカル重合では停止反応が起こりにくいため、分子量分布の狭い ($M_w/M_n = 1.1 \sim 1.5$) 重合体が得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすることができる。

【0015】

「リビングラジカル重合法」は、その特性上、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体の

ほぼ任意の位置に導入可能であることから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましい。

「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」（例えば、Matyjaszewskiら、J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5614, Macromolecules 1995, 28, 7901, Science 1996, 272, 866、あるいはSawamotoら、Macromolecules 1995, 28, 1721を参照）は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。本発明の方法においても、この原子移動ラジカル重合が好ましい。

【0016】

この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物（例えば、 α 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）、あるいはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いられる。

<モノマー>

本発明のリビングラジカル重合に用いられるビニル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものを用いることができる。例示するならば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸-*n*-プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸-*n*-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸-*tert*-ブチル、（メタ）アクリル酸-*n*-ペンチル、（メタ）アクリル酸-*n*-ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸-*n*-ヘプチル、（メタ）アクリル酸-*n*-オクチル、（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリ

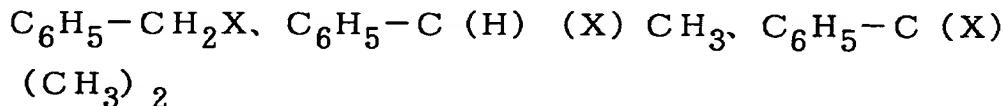
ル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシプロピル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸バーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジバーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル、(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、ア

リルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び(メタ)アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共に重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸および/あるいはメタクリル酸を表す。

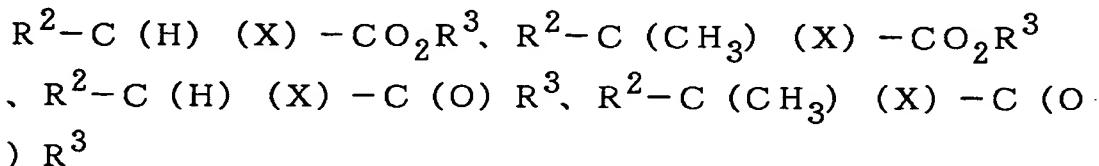
【0017】

<原子移動ラジカル重合の開始剤>

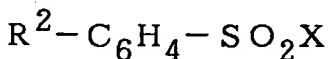
原子移動ラジカル重合法において用いられる有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を具体的に例示するならば、



(ただし、上の化学式中、 C_6H_5 はフェニル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、 R^2 は水素原子または炭素数1~20のアルキル基、炭素数6のアリール基、または炭素数7~20のアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表し、 R^3 は炭素数1~20の一価の有機基を表す。)



(上記の各式において、 R^2 は水素原子または炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、または炭素数7~20のアラルキル基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

等が挙げられる。

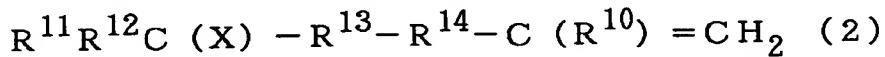
【0018】

また、重合を開始するもの以外に官能基を持つ有機ハロゲン化物、またはハ

ロゲン化スルホニル化合物を用いると、容易に末端に官能基が導入された重合体が得られる。このような官能基としては、アルケニル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、シリル基等が挙げられる。これらの官能基を持つ開始剤から開始された重合系に対し、重合体（I）を添加すると、末端に様々な官能基を有するブロック共重合体が容易に得られる。

【0019】

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては特に制限はないが、例えば、一般式2に示す構造を有するものが例示される。



(式中、 R^{10} は水素、またはメチル基、 R^{11} 、 R^{12} は水素、または、炭素数1～20の1価のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、またはアラルキル、または他端において相互に連結したもの、 R^{13} は、 $-C(O)O-$ （エステル基）、 $-C(O)-$ （ケト基）、または $\circ-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、 R^{14} は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいても良い、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

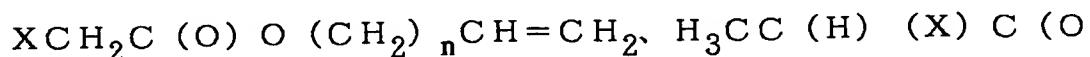
これらの化合物は、ハロゲンが結合している炭素がカルボニル基あるいはフェニル基等と結合しており、炭素-ハロゲン結合が活性化されて重合が開始する。

【0020】

置換基 R^{11} 、 R^{12} の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 R^{11} と R^{12} は他端において連結して環状骨格を形成していくてもよく、そのような場合、 $-R^{11}-R^{12}-$ は例えば、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$
 CH_2- 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 等が例示される。

【0021】

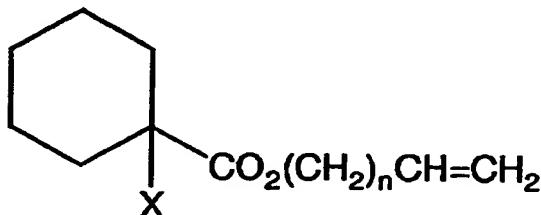
一般式2で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、



) $O(CH_2)_nCH=CH_2$, $(H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$,
 $nCH=CH_2$, $CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$,

【0022】

【化1】



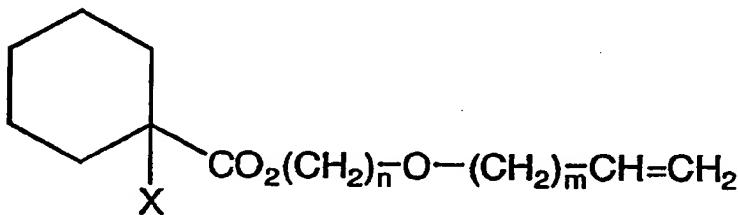
【0023】

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

$XCH_2C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$, $H_3CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$,
 $(H_3C)_2C(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$, $CH_3CH_2C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$,

【0024】

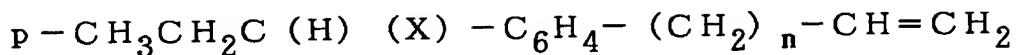
【化2】



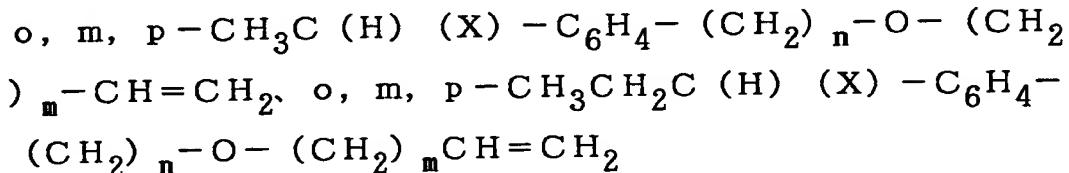
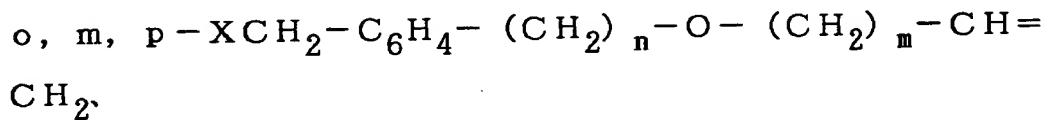
【0025】

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1～20の整数、mは0～20の整数)

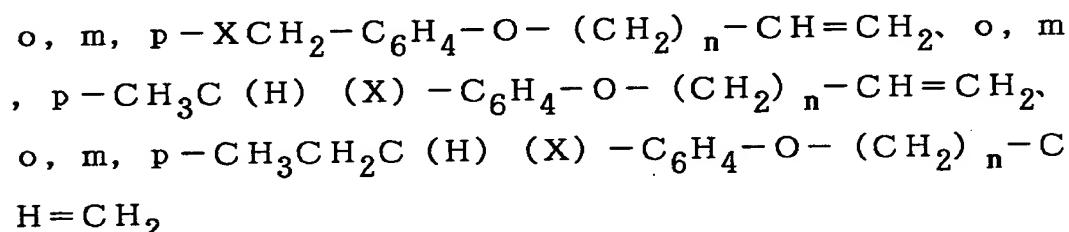
$O, m, p-XCH_2-C_6H_4-(CH_2)_n-CH=CH_2$, O, m, p
 $-CH_3C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_n-CH=CH_2$, $O, m,$



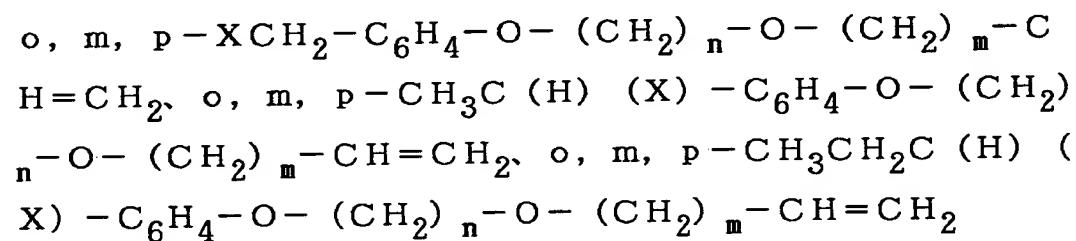
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)
)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)

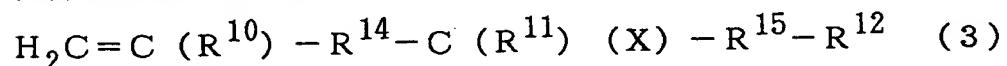


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)
)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式3で示される化合物が挙げられる。



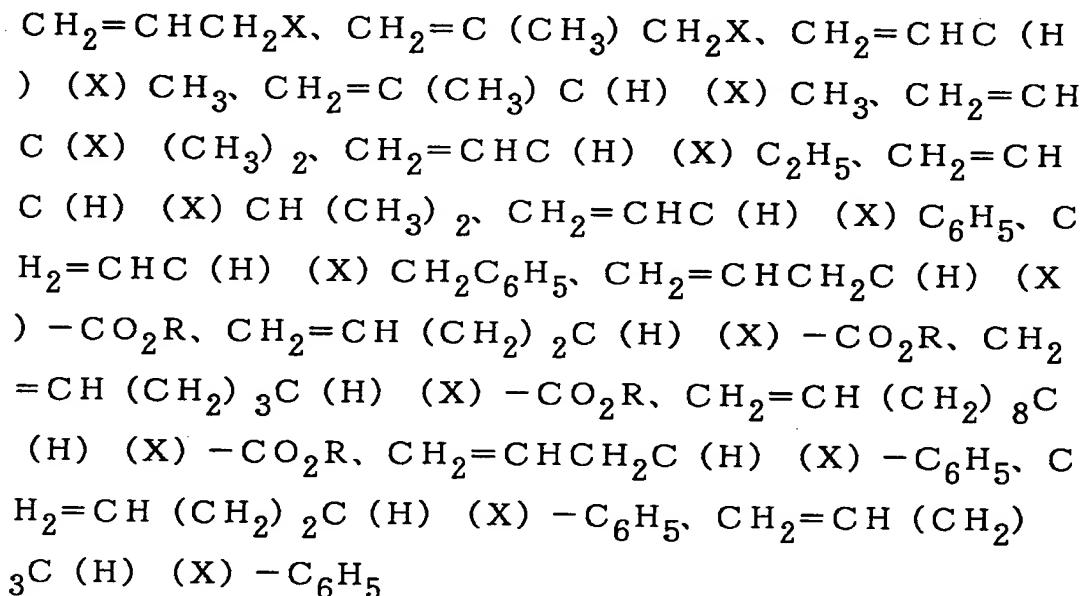
(式中、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹⁴、Xは上記に同じ、R¹⁵は、直接結合、-C(O)O-（エステル基）、-C(O)-（ケト基）、または、○-, m-, p-フェニレン基を表す）

R²⁴は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基（1個以上のエーテ

ル結合を含んでいても良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、R¹⁵としてC(O)O基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。R¹⁴が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、R¹⁵としてはC(O)O基、C(O)基、フェニレン基が好ましい。

【0026】

一般式3の化合物を具体的に例示するならば、

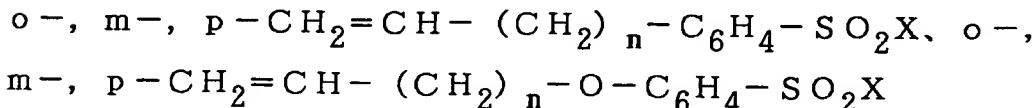


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基)

等を挙げることができる。これらの内では、コスト及び入手の容易さ等から塩化アリル及び臭化アリルが好ましい。

【0027】

アルケニル基を有するハロゲン化スルホニル化合物の具体例を挙げるならば



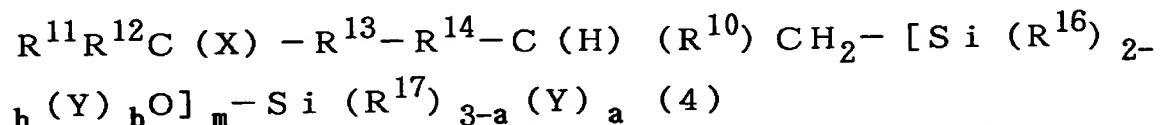
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0～20の整数)

等である。

【0028】

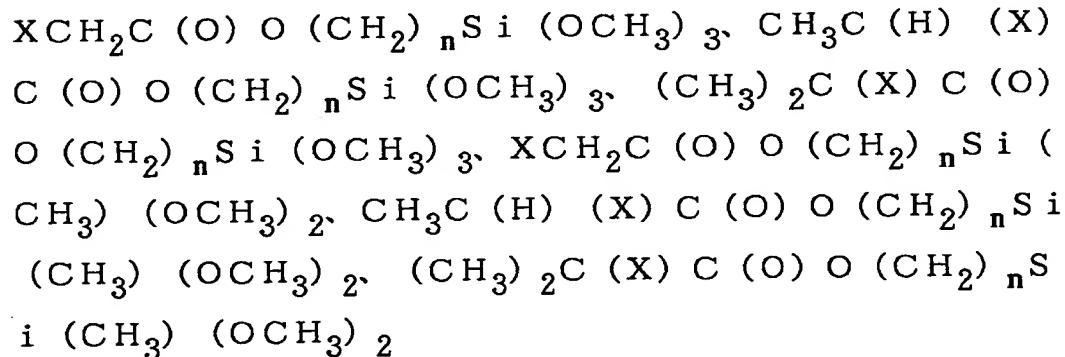
アルケニル基を持つ開始剤の場合、その開始剤のオレフィンも重合末端と反応する可能性があるため、重合条件には注意が必要である。

架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に制限はないが、例えば一般式4に示す構造を有するものが例示される。

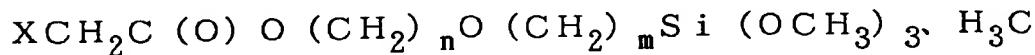


(式中、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、Xは上記に同じ。R¹⁶、R¹⁷いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または(R')₃SiO-(R'は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個のR'は同一であってもよく、異なっていてもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R¹⁶またはR¹⁷が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれは同一であってもよく、異なっていてもよい。aは0、1、2、または3を、また、bは0、1、または2を示す。mは0～19の整数である。ただし、a+m b ≥ 1であることを満足するものとする)

一般式4の化合物を具体的に例示するならば、



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは0～20の整数、)



C (H) (X) C (O) O (CH₂)_nO (CH₂)_mSi (OCH₃)₃
 (H₃C)₂C (X) C (O) O (CH₂)_nO (CH₂)_mSi (OCH₃)₃
)₃, CH₃CH₂C (H) (X) C (O) O (CH₂)_nO (CH₂)_mS
 i (OCH₃)₃, XCH₂C (O) O (CH₂)_nO (CH₂)_mSi (C
 H₃) (OCH₃)₂, H₃CC (H) (X) C (O) O (CH₂)_nO (C
 H₂)_m-Si (CH₃) (OCH₃)₂, (H₃C)₂C (X) C (O) O
 (CH₂)_nO (CH₂)_m-Si (CH₃) (OCH₃)₂, CH₃CH₂
 C (H) (X) C (O) O (CH₂)_nO (CH₂)_m-Si (CH₃) (O
 CH₃)₂

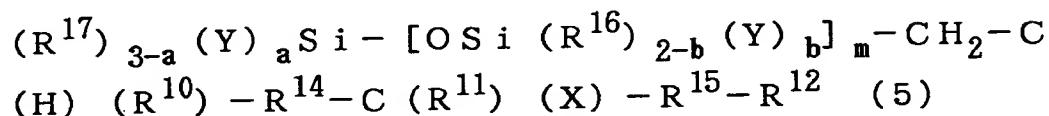
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは1~20の整数、mは
 0~20の整数)

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)₂Si (OCH₃)₃, o, m
 , p-CH₃C (H) (X)-C₆H₄-(CH₂)₂Si (OCH₃)₃,
 o, m, p-CH₃CH₂C (H) (X)-C₆H₄-(CH₂)₂Si (O
 CH₃)₃, o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)₃Si (OCH₃)₃,
)₃, o, m, p-CH₃C (H) (X)-C₆H₄-(CH₂)₃Si (O
 CH₃)₃, o, m, p-CH₃CH₂C (H) (X)-C₆H₄-(CH₂)₂
)₃Si (OCH₃)₃, o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)₂-
 O-(CH₂)₃Si (OCH₃)₃, o, m, p-CH₃C (H) (X)-
 C₆H₄-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si (OCH₃)₃, o, m, p
 -CH₃CH₂C (H) (X)-C₆H₄-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃
 Si (OCH₃)₃, o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)₃S
 i (OCH₃)₃, o, m, p-CH₃C (H) (X)-C₆H₄-O-(C
 H₂)₃Si (OCH₃)₃, o, m, p-CH₃CH₂C (H) (X)-C
 H₄-O-(CH₂)₃-Si (OCH₃)₃, o, m, p-XCH₂-C
 H₄-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃-Si (OCH₃)₃, o, m
 , p-CH₃C (H) (X)-C₆H₄-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)
)₃Si (OCH₃)₃, o, m, p-CH₃CH₂C (H) (X)-C₆H₄
 -O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si (OCH₃)₃

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

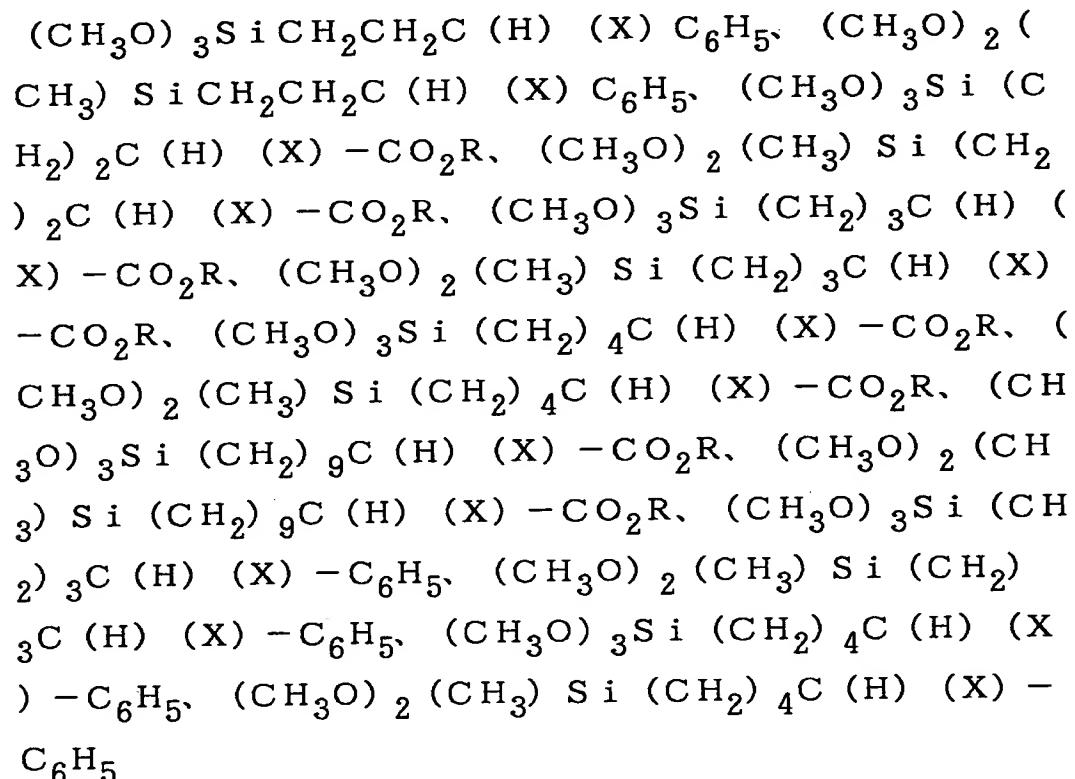
等が挙げられる。

架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式5で示される構造を有するものが例示される。



(式中、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、a、b、m、X、Yは上記に同じ)

このような化合物を具体的に例示するならば、

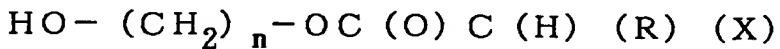


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基)

等が挙げられる。

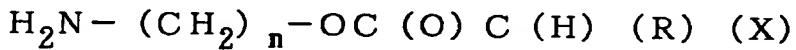
【0029】

ヒドロキシル基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に制限はないが、下記のようなものが例示される。



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、nは1～20の整数)

アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に制限はないが、下記のようなものが例示される。

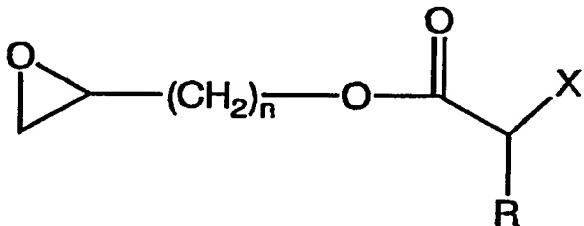


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、nは1～20の整数)

エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に制限はないが、下記のようなものが例示される。

【0030】

【化3】



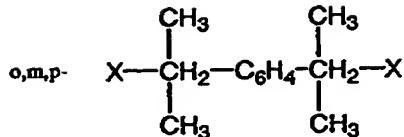
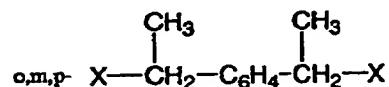
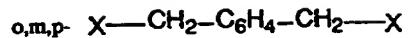
【0031】

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、nは1～20の整数)

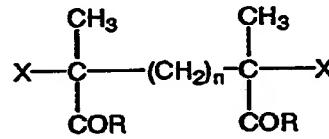
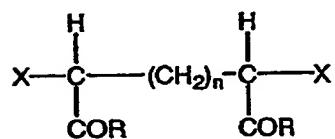
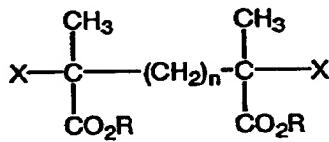
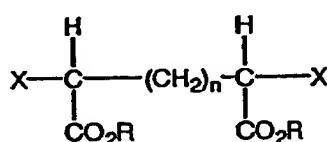
2つ以上の開始点を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物も開始剤として用いられる。具体的に例示するならば、

【0032】

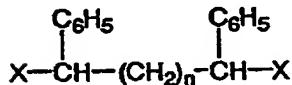
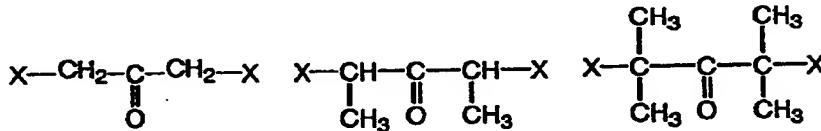
【化4】



(式中、 C_6H_4 はフェニレン基、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



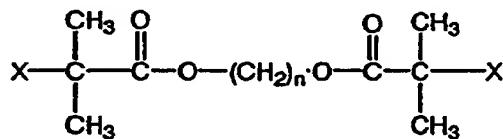
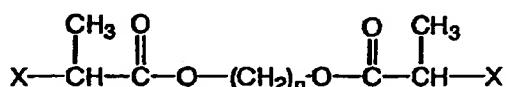
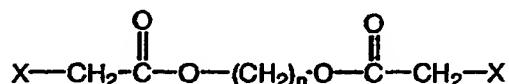
(式中、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、nは0~20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



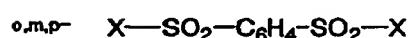
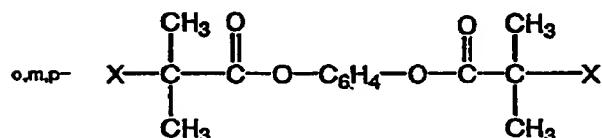
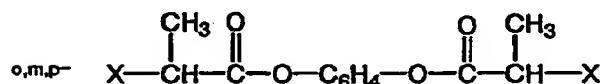
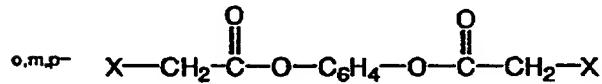
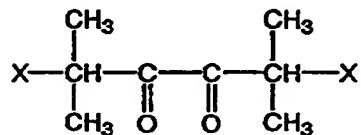
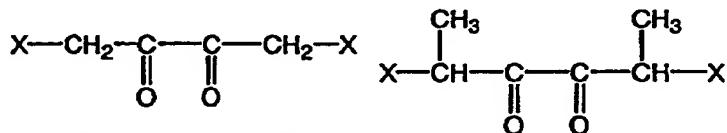
(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)

【0033】

【化5】



(式中、nは0～20の整数、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)



(式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

【0034】

等があげられる。

<原子移動ラジカル重合の触媒>

上記原子移動ラジカル重合の触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されず、好ましいものとして、7、8、9、10、11族の遷移金属錯体が、さらに好ましいものとして、1価及0価の銅、2価のルテニウム、2価

の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、コストや反応制御の点から銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2' - ピピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレントリアミン(TMEDA)、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチル(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスфин錯体($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスфин錯体($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスфин錯体($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスфин錯体($\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$)も、触媒として好適である。

<リビングラジカル重合の溶媒、温度>

上記リビングラジカル重合、更に原子移動ラジカル重合は、無溶剤又は各種の溶剤中で行うことができる。上記溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。また、上記重合は、室温～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは、50～150℃の範囲である。

<重合体(I) 添加>

重合体(I)のリビングラジカル重合系への添加時期は特に限定されないが

、重合終期が好ましい。重合体（I）を添加する量は、特に限定されないが、リビングラジカル重合の成長末端の数と、重合体（I）の一般式1で示される末端の数が一致することが好ましい。

【0035】

重合体（I）の添加は、そのまま添加しても構わないし、リビングラジカル重合に悪影響を与えない溶媒に溶解して添加しても構わない。

ブロック共重合体の構造

本発明のブロック共重合体の構造としては、特に限定されないが、以下のように重合体（I）と、それを添加するリビングラジカル重合により分類される。

一般式1で表される基を1分子あたり1つ持つ重合体（I）と、1官能開始剤から重合されるリビングラジカル重合、一般式1で表される基を1分子あたり1つ持つ重合体（I）と、2官能開始剤から重合されるリビングラジカル重合、一般式1で表される基を1分子あたり1つ持つ重合体（I）と、多官能開始剤から重合されるリビングラジカル重合、一般式1で表される基を1分子あたり2つ持つ重合体（I）と、1官能開始剤から重合されるリビングラジカル重合、一般式1で表される基を1分子あたり2つ以上持つ重合体（I）と、1官能開始剤から重合されるリビングラジカル重合、重合体（I）の一般式1で表される基の数と、リビングラジカル重合の開始剤の開始部位の数のどちらかが2個以上でどちらかが3個以上の場合、等である。

の場合にはA B型のブロック共重合体、又はの場合にはA B A型のブロック共重合体、又はの場合には星型のブロック共重合体、の場合にはマルチブロック共重合体、の場合には架橋したブロック共重合体が得られる。

【0036】

各重合体ブロックは、様々な種類のものが合成できる。例えば、A B A型のブロック共重合体において、Aとしてガラス転移点の高い（具体的には限定はされないが、25℃以上）重合体、Bとしてガラス転移点の低い（具体的には

限定はされないが、25°C以下)重合体を重合した場合、熱可塑性エラストマーとしての性質が期待される。星型重合体の場合も同様に、外側にガラス転移点が高い重合体ブロック、内側にガラス転移点が低い重合体ブロックを用いると熱可塑性エラストマーとしての性質が期待される。

【0037】

よって、本発明によれば、様々な種類のブロックを様々な順序で組み合わせたブロック共重合体が得られ、熱可塑性エラストマーや耐衝撃改良材等の様々な用途に利用することができる。

本発明のブロック共重合体の分子量分布、すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比は、特に限定されないが、好ましくは1.8未満であり、好ましくは1.7以下であり、より好ましくは1.6以下であり、さらに好ましくは1.5以下であり、特に好ましくは1.4以下であり、最も好ましくは1.3以下である。本発明でのGPC測定においては、通常、移動相としてクロロホルムを用い、測定はポリスチレンゲルカラムにておこない、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。

用途

<熱可塑エラストマー>

本発明の製法により得られるブロック共重合体は、既存の熱可塑性エラストマーと同等の用途に使用できる。具体的には、樹脂やアスファルトの改質用途、樹脂とブロック体とのコンパウンド用途（必要に応じて可塑剤や充填材、安定剤等を加えてもよい）、熱硬化性樹脂の収縮防止剤、粘・接着剤、制振材のベースポリマーとして使用することができる。具体的な応用分野としては、自動車の内装・外装部品、電気・電子分野、食品の包装用フィルムやチューブ、医薬・医療用容器やシール性物品等が挙げられる。

<耐衝撃性改良材>

また、本発明の製法により得られるブロック共重合体は、それ自身でも耐衝撃性を有する樹脂として成形材料となりうるが、種々の熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂と混合して用いるとこれらの樹脂に高度の耐衝撃性を付与できる耐

衝撃性改良剤となりうる。このほか、加工性改良剤、相溶化剤、艶消し剤、耐熱性改良剤などとして使用できる。

【0038】

本発明のブロック共重合体を添加して耐衝撃性を改良しうる熱可塑性樹脂としては、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、環状オレフィン共重合樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂とポリエステル樹脂の混合物、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物および(メタ)アクリル酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種のビニル系单量体70~100重量%とこれらのビニル系单量体と共に重合可能なたとえばエチレン、プロピレン、酢酸ビニルなどの他のビニル系单量体および(または)ブタジエン、イソブレンなどの共役ジエン系单量体など0~30重量%とを重合して得られる単独重合体または共重合体、ポリスチレン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリスチレン樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂の混合物などをあげることができるが、これらに限定されることなく、熱可塑性樹脂樹脂が広く使用可能である。特にポリメチルメタクリレート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリプロピレン樹脂、環状ポリオレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂などが耐候性、耐衝撃性などの特徴を出しやすく好ましい。

【0039】

本発明のブロック共重合体を各種樹脂に添加する方法としては、バンパリミキサー、ロールミル、二軸押出機等の公知の装置を用い、機械的に混合しペレット状に賦形する方法をあげることができる。押出賦形されたペレットは、幅広い温度範囲で成形可能であり、成形には、通常の射出成形機、ブロー成形機、押出成形機などが用いられる。

【0040】

さらに、この樹脂組成物には、必要に応じて耐衝撃性改良剤、安定剤、可塑剤、滑剤、難燃剤、顔料、充填剤などを配合し得る。具体的には、メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン共重合体(MBS樹脂)、アクリル系グラフト共重合体、アクリル-シリコーン複合ゴム系グラフト共重合体などの耐衝

撃性改良剤；トリフェニルホスファイトなどの安定剤；ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどの滑剤；トリフェニルホスフェート、トリケルジルホスフェート等のホスフェート系難燃剤、デカブロモビフェニル、デカブロモビフェニルエーテルなどの臭素系難燃剤、三酸化アンチモンなどの難燃剤；酸化チタン、硫化亜鉛、酸化亜鉛などの顔料；ガラス纖維、アスペスト、ウオラストナイト、マイカ、タルク、炭酸カルシウムなどの充填剤などがあげられる。

【0041】

【実施例】

以下に本発明の具体的な実施例を示すが、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。なお、実施例におけるG P C測定は、クロロホルムを移動相としてポリスチレンゲルカラムを使用し、分子量の値はポリスチレン換算値を求めた。

(製造例1)

特開昭53-134095号公報に開示された方法に従って、末端にアリル型オレフィン基を有するポリオキシプロピレンを合成した。

【0042】

平均分子量3000であるポリオキシプロピレングリコールと粉末苛性ソーダを60°Cで攪拌し、ブロモクロロメタンを加えて反応を行い、分子量を増大させた。次に、アリルクロライドを加えて、110°Cで末端をアリルエーテル化した。これをケイ酸アルミニウムにより処理して、精製末端アリルエーテル化ポリオキシプロピレンを合成した。

【0043】

このポリエーテルの平均分子量は7960であり、ヨウ素価から末端の92%がオレフィン基(0.0231mol/100g)であった。E型粘度計による粘度は130ポイズ(40°C)であった。

(製造例2)

攪拌機、滴下ロート、温度計、三方コック、冷却管を備え付けた1L4つ口フラスコを準備し、平均分子量約2000で末端がヒドロキシル基であるポリ

テトラメチレンオキシド（商品名：テラタン-2000、デュポン社製）300 gをフラスコ内に仕込んだ。トルエンを用いて共沸脱気を行った後、t-BuOK 5.0 gをTHF 200 mLに溶解したものを追加した。50℃で1時間攪拌した後、アリルクロライド4.9 mLを滴下ロートより1時間かけて滴下した。滴下終了後、50℃で約1時間反応させた後、室温でケイ酸アルミニウム30 gを添加し、30分間攪拌した。該混合物を珪藻土を濾過助剤として濾過し、揮発成分をエバポレーターを用いて除去したところ、透明で粘調な液体約230 gを得た。該生成物を一晩室温で放置しておくと、結晶化して白色の固体となった。ヨウ素価滴定 (0.0718 mol/100 g) より、このポリテトラメチレンオキシドの約73%の末端にアリル基が導入されたことが解った。

(製造例3)

両末端に水酸基を有する水素添加ポリイソプレン（出光石油化学製、商品名エポール）300 gにトルエン50 mLを加え、共沸脱気により脱水した。t-BuOK 4.8 gをTHF 200 mLに溶解したものを注入した。50℃で1時間反応させた後、アリルクロライド4.7 mLを約30分間かけて滴下した。滴下終了後、50℃で1時間反応させた。反応終了後、生成した塩を吸着させるために反応溶液にケイ酸アルミニウム30 gを加え、30分間室温で攪拌した。濾過精製により焼く250 gのアリル末端水添ポリイソプレンを粘調な液体として得た。300 MHz 1H-NMR分析により末端の92%にアリル基が導入されていることが確認された。ヨウ素価より求めたオレフィンのモル数は0.1046 mol/100 gであった。またE型粘度計による粘度は30.2 ポイズ (23℃) であった。

*エポールの代表的な物性値（技術資料より）

水酸基含有量 (meq/g) 0.90

粘度 (poise/30℃) 700

平均分子量 (VPO測定) 2500

(製造例4)

n-ブチルアクリレート115.72 g、メチルメタクリレート60.00

g、アリルメタクリレート20.16 g、n-ドデシルメルカプタン6.46 g、アゾビスイソブチロニトリル2.0 g、トルエン400 mLよりなるアクリル酸エステルモノマーのトルエン溶液を、50 mLのトルエンを還流させたフラスコ内へ窒素雰囲気で滴下ロートより約2時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに2時間反応させた。該反応溶液をエバポレートし、更に80°Cで3時間減圧乾燥することにより、淡黄色の粘調の液状オリゴマー約195 gを得た。ヨウ素価滴定によるアリル基のモル数は0.0818 mol/100 g、VPOによる分子量は2950で1分子当たり平均2.4個のアリル基が導入されたことが解った。

(製造例5)

300 g (0.1モル) の末端水酸基ポリカプロラクトン(数平均分子量3000、水酸基当量1500)、24.0 g のピリジン、300 mLのTHFを攪拌棒、温度計、滴下ロート、窒素吹き込み管、冷却管を付設した丸底フラスコに仕込み、室温下、滴下ロートより32 g のクロルギ酸アリルを徐々に滴下した。その後、50°Cに加熱し、3時間攪拌した。生成した塩を濾過で除いた後、150 mLのトルエンを添加し、200 mLの塩酸水溶液で洗浄、中和、濃縮することによりアリル末端ポリカプロラクトンを得た。得られたオリゴマーのVPO測定から数平均分子量は3200であった。300 MHz ^1H -NMRのオレフィン部分のスペクトルによりアリル基の導入が確認できた。また、ヨウ素価滴定によるオレフィンの定量から1分子中に平均1.83個のアリル型不飽和基 (0.0573 mol/100 g) が導入されていることを確認した。

(製造法6)

オートクレーブにヘキサシアノコバルト酸亜鉛ーグライム錯体0.02 g、ジプロピレングリコール1.0 g のTHF溶液、プロピレンオキサイド4.8 g を添加し、窒素雰囲気下76°Cで反応させた。その後プロピレンオキサイド72.6 g を反応系に追加した。未反応モノマーと溶媒を回収、精製し、油状物75 gを得た。

【0044】

生成物はG P C分析で单一ピークを示し、その水酸基価は11.8 mg KOH/gであった。製造例1と同様に、この生成物にNaOMeを反応させ、次にアリルクロライドを反応させ、末端アリルエーテル化ポリオキシプロピレンを合成した。

【0045】

【発明の効果】

本発明によれば、リビングラジカル重合による重合系に、アルケニル基を有する様々な重合体を添加することにより、容易にこれらの様々な重合体が結合したブロック共重合体が得られる。また、ブロック共重合体を製造する重合がリビング重合であるため、構造がよく制御されたブロック共重合体が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、重合条件の困難な最適化などを必要とせず、様々な主鎖のポリマーとリビングラジカル重合ポリマーとのブロック共重合体を容易に製造する方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明は、少なくとも一つのアルケニル基を有する様々な重合体(I)をリビングラジカル重合系に添加することによりブロック共重合体が容易に製造される。更に、本発明のブロック共重合体は構造がよく制御されているという特徴を持つ。

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】 申請人
【識別番号】 000000941
【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

特平10-234428

出願人履歴情報

識別番号 [00000941]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

氏 名 鐘淵化学工業株式会社